14.12.2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2004年 8月 5日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-229848

[ST. 10/C]:

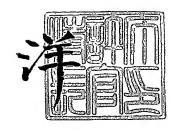
[JP2004-229848]

出 願 人
Applicant(s):

ナトコ株式会社

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 1月28日

i) (")



【書類名】 特許願 【整理番号】 PY20041402 【提出日】 平成16年 8月 5日 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 CO9D 4/02 CO9D 5/00 C09D175/04 【発明者】 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番3号 ナトコ 株式会社 内 【氏名】 大野 富久 【発明者】 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番3号 ナトコ 株式会社 内 原 昌弘 【氏名】 【発明者】 愛知県西加茂郡三好町大字打越字生賀山18番地 ナトコ 株式 【住所又は居所】 会社 内 藤井 孝三 【氏名】 【発明者】 【住所又は居所】 愛知県西加茂郡三好町大字打越字生賀山18番地 ナトコ 株式 会社 内 【氏名】 小島 善博 【発明者】 愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番3号 ナトコ 株式会社 【住所又は居所】 内 【氏名】 川上 進 【発明者】 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区二野町八番3号 ナトコ 株式会社 内 【氏名】 伏見 慶一 【特許出願人】 【識別番号】 392007566 【氏名又は名称】 ナトコ 株式会社 【代理人】 【識別番号】 100068755 【弁理士】 【氏名又は名称】 恩田 博宣 【選任した代理人】 【識別番号】 100105957 【弁理士】 【氏名又は名称】 恩田 誠 【先の出願に基づく優先権主張】 【出願番号】 特願2003-409145 【出願日】 平成15年12月 8日 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 002956 【納付金額】 16.000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 1

明細書 1

要約書 1

0018715

【物件名】 【物件名】

【包括委任状番号】

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させてなる水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂(A)と、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物(B)とよりなる塗料組成物であって、

前記水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂 (A)の水酸基価は $125\sim145$ であることを特徴とする塗料組成物。

【請求項2】

前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、カプロラクトンの繰り返し単位数の平均値が1~3である請求項1に記載の塗料組成物。

【請求項3】

前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリレートである請求項1又は請求項2に記載の塗料組成物。

【請求項4】

前記単量体混合物中には環状骨格を有する単量体を含有し、その環状骨格を有する単量体の配合量が単量体混合物中に10質量%以下である請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項5】

更に、3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール (C) を含有する請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項6】

前記(メタ)アクリル樹脂(A)の酸価は3 m g KOH/g以下である請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項7】

請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の塗料組成物を被塗装物の表面に塗工し、硬化させることによって被塗装物の表面に塗膜が形成されて構成されていることを特徴とする塗装物。

【書類名】明細書

【発明の名称】塗料組成物及びそれを塗工してなる塗装物

【技術分野】

[0001]

本発明は、被塗装物の表面に塗工されて得られる塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる塗料組成物及びそれを塗工してなる塗装物に関するものである。

【背景技術】

[0002]

近年、塗膜外観を長期間保持することができるような高耐久化志向が強まっており、そのような高耐久化の阻害要因としては特に擦傷による塗膜外観の低下が挙げられる。このような擦傷による塗膜外観の低下の問題を解決するために次のような技術が提案されている。すなわち、ラクトンを有するアクリル樹脂とメラミンとを架橋させて得られた塗料組成物が知られている(特許文献1を参照)。また、ラクトンを有するアクリル樹脂(2級水酸基含有)とイソシアネートとを架橋させて得られた塗料組成物が知られている(特許文献2を参照)。更に、低ラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル酸エステルを用いて得られるアクリルポリオール樹脂と、ポリイソシアネート化合物とを含有する硬化性樹脂組成物が知られている(特許文献3を参照)。

【特許文献1】特許第2861146号公報(第2頁及び第3頁)

【特許文献2】特開平3-160049号公報(第2頁及び第3頁)

【特許文献3】特開2002-167423号公報(第2頁及び第20~24頁)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0003]

ところが、特許文献1に記載の技術は、架橋剤としてメラミンを使用していることから、塗膜が必要以上に硬くなり、耐チッピング性、耐擦傷性等が不十分であるため、塗料組成物を被塗装物に塗工して得られた塗装物品の塗膜外観が低いという問題があった。また、特許文献2に記載の技術は、具体的に使用されているアクリル樹脂が2級の水酸基を有しているため、イソシアネートとの反応性が低く、硬化が不十分となりやすく、塗膜の耐擦傷性、耐チッピング性のほか、耐汚染性が低いという問題があった。更に、特許文献3に記載の技術は、実施例で具体的に使用されているアクリルポリオール樹脂の水酸基価が過度に小さいか或は大きいものであり、イソシアネートとの反応後に水酸基又はイソシアネート基が残存して未硬化部分が生じ、塗膜の耐汚染性が低くなるという問題があった。

[0004]

本発明は、このような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる塗料組成物及びそれを塗工してなる塗装物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

[0005]

上記の目的を達成するために、請求項1に記載の発明の塗料組成物は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させてなる水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂(A)と、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物(B)とよりなる塗料組成物であって、前記水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125~145であることを特徴とするものである

[0006]

請求項2に記載の発明の塗料組成物は、請求項1に記載の発明において、前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、カプロラクトンの繰り返し単



位数の平均値が1~3である。

[0007]

請求項3に記載の発明の塗料組成物は、請求項1又は請求項2に記載の発明において、 前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ポリカプロラク トン変性ヒドロキシアルキルアクリレートである。

[0008]

請求項4に記載の発明の塗料組成物は、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の 発明において、前記単量体混合物中には環状骨格を有する単量体を含有し、その環状骨格 を有する単量体の配合量が単量体混合物中に10質量%以下である。

[0009]

請求項5に記載の発明の塗料組成物は、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の発明において、更に3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール (C) を含有する。

請求項6に記載の発明の塗料組成物は、請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の発明において、前記(メタ)アクリル樹脂(A)の酸価は3mgKOH/g以下である。

[0010]

請求項7に記載の発明の塗装物は、請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の塗料 組成物を被塗装物の表面に塗工し、硬化させることによって被塗装物の表面に塗膜が形成 されて構成されていることを特徴とするものである。

【発明の効果】

[0011]

本発明によれば、次のような効果を発揮することができる。

請求項1に記載の発明の塗料組成物によれば、塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる。

[0012]

請求項2に記載の発明の塗料組成物では、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ)アクリレートは、カプロラクトンの繰り返し単位数の平均値が1~3という小さい値に設定されている。このため、請求項1に係る発明の効果に加え、耐擦傷性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる上に、耐汚染性を向上させることができる

[0013]

請求項3に記載の発明の塗料組成物では、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル (メタ)アクリレートは、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリレートである。このため、請求項1又は請求項2に係る発明の効果に加え、耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

[0014]

請求項4に記載の発明の塗料組成物では、環状骨格を有する単量体の比率が単量体混合物中に10質量%以下である。このため、請求項1から請求項3のいずれかに係る発明の効果に加え、耐擦傷性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

[0015]

請求項5に記載の発明の塗料組成物では、更に、ラクトンテトラオール等の3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール (C) を含有する。このため、請求項1から請求項4のいずれかに係る発明の効果に加え、耐擦傷性、耐チッピング性及び耐衝撃性を髙め、塗膜外観を向上させることができる。

[0016]

請求項6に記載の発明の塗料組成物では、(メタ)アクリル樹脂(A)の酸価が3 m g K O H/g以下に設定されている。従って、請求項1から請求項5のいずれかに係る発明の効果に加え、特に同じ塗料組成物を2度塗り(セルフリコート)したとき、塗膜の密着性を向上させることができる。

[0017]

請求項7に記載の発明の塗装物は、請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の塗料

組成物を被塗装物の表面に塗工し、硬化させることによって被塗装物の表面に塗膜が形成されて構成されている。従って、塗装物は請求項1から請求項6のいずれかに係る発明の効果を発揮させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0018]

以下、本発明の塗料組成物の実施形態について詳細に説明する。

本実施形態の塗料組成物は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させてなる水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂(A)と、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物(B)とよりなるものである。ここで、前記水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125~145である。この塗料組成物は、通常主剤としての(メタ)アクリル樹脂(A)と、硬化剤としてのポリイソシアネート化合物(B)との2液型として使用されるが、ポリイソシアネート化合物(B)としてブロックポリイソシアネートを用いる場合には1液型として使用される。尚、本明細書では、アクリルとメタクリルを(メタ)アクリルと総称する。

[0019]

まず、(メタ)アクリル樹脂(A)について説明する。

この(メタ)アクリル樹脂は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させることによって得られる。ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、塗料組成物から形成される塗膜の耐擦傷性及び耐チッピング性を向上させるために配合される。ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、下記一般式(1)で表される化合物である。このポリカプロラクトン変性アルキル(メタ)アクリレートの具体例としては、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。アルキレン基の炭素数 n は、製造の容易性、入手の容易性等の観点から、 $1 \sim 4$ が好ましく、2 が最も好ましい。尚、カプロラクトンは、 $\epsilon-$ カプロラクトン、トリメチルカプロラクトン又はこれらの混合物をいう。

【0020】 【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R \\
| \\
CH_2 = CCO - (CH_2)_n - O - [C(CH_2)_5O]_m - H \\
\parallel & \parallel \\
O & O
\end{array}$$
...(1)

但し、Rは水素又はメチル基、アルキレン基(メチレン基)の炭素数nは $1\sim10$ の整数及びカプロラクトンの繰り返し単位数mは $1\sim25$ の整数である。

[0021]

前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、塗膜の耐擦傷性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観及び耐汚染性を向上させるために、カプロラクトンの繰り返し単位数mの平均値が好ましくは1~3、更に好ましくは2~3である。カプロラクトンの繰り返し単位数mの平均値が3を越える場合、カプロラクトンの繰り返し部分が長くなって塗膜の強度が低下し、塗膜の耐擦傷性及び耐衝撃性が低くなり、塗膜外観及び耐汚染性も低下する。前記ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させるために、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルメタクリレートより重合体のガラス転移温度の高いポリカプロラクトン変

性ヒドロキシアルキルアクリレートであることが好ましい。

[0022]

前記水酸基含有(メタ)アクリレートは、ポリイソシアネート化合物との反応性を高めて 塗膜の耐汚染性を向上させるために配合される。水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基 は1級水酸基であることにより、(メタ)アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物との 反応性が高く、塗膜の耐擦傷性、耐チッピング性及び耐汚染性を向上させることができる 。これに対して、水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基がヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート等の2級水酸基である場合には、アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物 との反応性が低く、塗膜の耐擦傷性、耐チッピング性及び耐汚染性も低い。1級水酸基を 含有する(メタ)アクリレートとしては、2ーヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 3ーヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4ーヒドロキシブチル(メタ)アクリレート ート等が挙げられる。

[0023]

単量体混合物中には、上記の必須成分以外に環状骨格を有する単量体、その他の単量体、更には重合開始剤、重合溶媒等が配合される。環状骨格を有する単量体は、塗膜の耐擦傷性を高め、塗膜外観を向上させるために配合され、具体的にはシクロヘキシル(メタ)アクリレート、スチレン等が用いられる。環状骨格を有する単量体の配合割合は、塗膜の耐擦傷性を高め、塗膜外観を向上させるために、単量体混合物中に10質量%以下であることが好ましい。該単量体の配合割合が10質量%を越えると、塗膜の耐擦傷性が低下し、塗膜外観が損なわれやすくなる。

[0024]

その他の単量体は重合反応性を調整し、目的とする塗膜の物性を向上させるために配合され、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2ーエチルへキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、マレイン酸等が使用される。重合開始剤としては、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、アゾビス-2-メチルブチロニトリル、tーブチルハイドロパーオキサイド等が用いられる。重合溶媒としてはベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、酢酸エチル等のエステル、ジオキサン等のエーテル等が用いられる。

[0025]

そして、単量体混合物を常法に従って加熱重合することによって目的とする(メタ)アクリル樹脂(A)が得られる。得られた(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は $125\sim145$ であり、 $130\sim145$ であることが好ましい。(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価が125未満の場合には、ポリイソシアネート化合物との反応性が不足し、塗膜の耐汚染性を向上させることができない。一方、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価が145を越える場合には、水酸基価が高過ぎることから、ポリイソシアネート化合物と反応しない水酸基が残存して、その未硬化部分によって塗膜外観が損なわれ、塗膜としての機能を果たすことができなくなる。

[0026]

また、(メタ)アクリル樹脂(A)の酸価は3mgKOH/g以下であることが好ましい。この酸価はメタクリル酸等の酸の添加量によって定まるが、酸を全く添加せず、酸価を0mgKOH/gにすることもできる。特に、同じ塗料組成物を2度塗りした場合に、両塗膜間の親和性が向上し、かつ酸が水酸基とイソシアネート基との反応等の触媒となって硬化が進行するのを抑制して両塗膜間の密着性を向上させることができる。酸価が3mgKOH/gを越えると、このような効果を得ることができなくなる。

[0027]

続いて、ポリイソシアネート化合物(B)について説明する。

このポリイソシアネート化合物は、1分子中に複数個のイソシアネート基を有する有機 化合物であり、ポリイソシアネート化合物1分子中に含まれるイソシアネート基の数は3 個以上であることが好ましい。係るポリイソシアネート化合物は水酸基を有する(メタ) アクリル樹脂 (A) と反応して架橋構造を形成することができ、塗膜の物性を向上させることができる。

[0028]

1分子中にイソシアネート基を2個有するポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、2,2,4ートリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、メチルー2,6ージイソシアネートへキサノエート、ノルボルナンジイソシアネート等のジイソシアネートモノマーが挙げられる。1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物としては、ジイソシアネートモノマーをイソシアヌレート変性させた下記一般式(2)で表される化合物、ジイソシアネートモノマーをアダクト変性させた下記一般式(3)で表される化合物、ジイソシアネートモノマーをビウレット変性させた下記一般式(4)で表される化合物、2ーイソシアネートエチルー2,6ージイソシアネートカプロエート、トリアミノノナントリイソシアネート等のイソシアネートプレポリマーが挙げられる。

【0029】 【化2】

[0030]

【化3】

R は上記一般式(1)の場合と同じ

【0031】 【化4】

NCO –
$$(CH_2)_6$$
 – NCO

CNH – $(CH_2)_6$ – NCO

CNH – $(CH_2)_6$ – NCO

O

更に、ポリイソシアネート化合物としてイソシアネート基をブロック化剤でブロック(封鎖)したブロックポリイソシアネートを使用することにより、塗料組成物を1液型として使用することができる。即ち、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基がブロック化剤でブロックされているため、水酸基を有する(メタ)アクリル樹脂と反応することなく、1液で安定に存在することができる。そして、塗料組成物を被塗装物に塗工後に加熱することにより、ブロックポリイソシアネートが分解反応してイソシアネート基が生成し、そのイソシアネート基と(メタ)アクリル樹脂の水酸基とが反応することで塗膜が硬化する。ブロックポリイソシアネートとしては、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートタイプのブロックイソシアネート等が挙げられる。ブロック化剤としては、フェノール系、オキシム系、アルコール系等の化合物が挙げられる。

[0032]

塗料組成物は、上記のようにして得られる(メタ)アクリル樹脂(A)とポリイソシアネート化合物(B)とにより得られるが、更に必要に応じてラクトンポリオール(C)、紫外線吸収剤、光安定剤、溶剤等が配合される。ラクトンポリオール(C)は、塗膜の耐汚染性を損なうことなく、耐擦傷性、耐チッピング性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させるために配合され、具体的には3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール(C)が好ましく、4個の水酸基を有するラクトンテトラオールがより好ましい。ラクトンポリオール(C)の数平均分子量は350~1500であることが好ましい。数平均分子量が350未満の場合には分子量当りの水酸基の数が多くなり過ぎ、数平均分子量が1500を越える場合には分子量当りの水酸基の数が少なくなり過ぎ、ポリイソシアネート化合物との反応に偏りが生じて好ましくない。

[0033]

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系の化合物が用いられる。光安定剤としては、ピペリジン系、ヒンダードアミン系の化合物が用いられる。溶剤としては、アルコー

ル類、エステル類、芳香族類等の化合物が用いられる。そして、この塗料組成物を被塗装物の表面に塗工した後、常温で乾燥、硬化するか、又は加熱して乾燥、硬化することにより、被塗装物表面に塗膜が形成され、塗装物が得られる。(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基とポリイソシアネート化合物(B)のイソシアネート基との反応は、反応温度が好ましくは常温~100℃、反応時間が好ましくは1~10時間である。塗工の方法は常法に従えばよく、エアスプレー法、エアレススプレー法、静電塗装法、ロールコーター法、フローコーター法、スピンコート法等の方法が採用される。得られる塗膜の厚さは1~100μm程度が好ましい。このようにして、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基(ヒドロキシル基)とポリイソシアネート化合物(B)のイソシアネート基とが反応してウレタン(メタ)アクリレートが生成される。

[0034]

以上説明した塗料組成物(コーティング剤)の用途としては、耐汚染性、塗膜外観をはじめとする塗料性能を要求される分野で好適に使用することができる。具体的には、携帯電話、腕時計、コンパクトディスク、光ディスク、オーディオ機器、OA機器等の電気電子機器;タッチパネル、ブラウン管の反射防止板等の電子材料部品;冷蔵庫、掃除機、電子レンジ等の家電製品;メーターパネル、ダッシュボード等の自動車の内装;プレコートメタル鋼板;自動車のボディ、バンパー、スポイラー、ドアノブ、ハンドル、ヘッドランプ、オートバイのガソリンタンク、メッキ・蒸着又はスパッタリングが施されたアルミホイールやドアミラー等の自動車部品;カーポートの屋根、採光屋根;ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ABS樹脂等のプラスチック成形品;階段、床、机、椅子、タンス、その他の家具等の木工製品;布、紙、サングラス、矯正用メガネレンズ等に塗工して使用される。

[0035]

さて、塗料組成物を調製するためには、まずポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させることによって(メタ)アクリル樹脂(A)を合成する。得られた(メタ)アクリル樹脂(A)とポリイソシアネート化合物(B)とを混合することにより塗料組成物が得られる。この塗料組成物を被塗装物の表面に塗工して常温で乾燥硬化させるか、又は加熱して乾燥硬化させることにより、被塗装物表面に塗膜が形成される。

[0036]

この場合、(メタ)アクリル樹脂の水酸基を形成する水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は1級水酸基であることから、2級水酸基に比べて(メタ)アクリル樹脂とポリイソシアネート化合物との反応性が高く、硬化が十分に進み、塗膜の耐擦傷性、耐チッピング性及び耐汚染性を向上させることができる。しかも、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125~145の範囲に設定されているため、(メタ)アクリル樹脂の水酸基とポリイソシアネート化合物とがほとんど過不足なく反応して硬化し、塗膜表面の汚染を抑制できる耐汚染性をはじめとする塗料性能を発揮することができ、従って塗膜外観を良好に保つことができる。

[0037]

更に、塗膜は(メタ)アクリル樹脂をベース樹脂としていることから耐候性に優れると 共に、その(メタ)アクリル樹脂がポリイソシアネート化合物によって架橋硬化されてい ることから、塗膜の耐薬品性を向上させることもできる。

[0038]

以上の実施形態によって発揮される効果について、以下に記載する。

・ 実施形態の塗料組成物は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及び水酸基含有(メタ)アクリレートを含む単量体混合物を共重合させてなる(メタ)アクリル樹脂(A)と、ポリイソシアネート化合物(B)とを反応させて得られるものである。そして、水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基に基づく(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基は1級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は125~145である。このため、塗料組成物を被塗装物に塗工して得られる塗膜の耐汚染性を向上させるこ

とができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を良好に発揮することができる。

[0039]

・ また、(メタ)アクリル樹脂(A)を形成するポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、カプロラクトンの繰り返し単位数の平均値が1~3という小さい値に設定されている。このため、塗膜の耐擦傷性及び耐衝撃性を高め、耐汚染性を向上させることができると共に、塗膜外観を向上させることができる。

[0040]

・ 更に、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキルアクリレートであることにより、塗膜の耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

[0041]

・ また、単量体混合物中において、環状骨格を有する単量体の比率を単量体混合物中に10質量%以下に設定することにより、塗膜の耐擦傷性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

[0042]

・ 単量体混合物中に更にラクトンテトラオール等の3個以上の水酸基を有するラクトンポリオール(C)を含有させることにより、塗膜の耐擦傷性、耐チッピング性及び耐衝撃性を高め、塗膜外観を向上させることができる。

[0043]

・ 塗料組成物では、(メタ)アクリル樹脂(A)の酸価を3mgKOH/g以下に設定することが好ましい。この場合、特に同じ塗料組成物を2度塗り(セルフリコート)したとき、被塗装物表面に塗工された塗膜中の酸基が被塗装物側に配向するため、その塗膜表面には酸基が乏しくなるものと推測される。従って、(メタ)アクリル樹脂(A)の酸価を小さくすることにより、被塗装物表面に形成された塗膜とその上に設けられる塗膜との間の親和性(なじみ)を良くすることができると共に、酸が水酸基とイソシアネート基との反応等の触媒となって硬化が進行して両塗膜間の密着性が低下するのが抑制されるものと推測される。従って、塗膜の密着性を向上させることができる。この場合、塗膜の耐久性を向上させることができる。

[0044]

・ また、塗装物は前記の塗料組成物を被塗装物の表面に塗工し、硬化させることによって被塗装物の表面に塗膜が形成されて構成され、前記塗料組成物の効果が発揮される。 【実施例】

[0045]

(合成例1~15、実施例1~18及び比較例1~6)

以下、合成例、実施例及び比較例を挙げて前記実施形態を更に具体的に説明する。なお 、以下の各例における略号は次のとおりである。また、部は質量部を、%は質量%を表す

[0046]

D170N: タケネートD170N(三井武田ケミカル株式会社製、NCO含有量=20.9%、 固形分=100%)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ。

D110N:タケネートD110N(三井武田ケミカル株式会社製、NCO含有量=11.5%、 固形分=75%)、キシリレンジイソシアネートのTMPアダクトタイプ。

[0047]

D140N: タケネートD140N(三井武田ケミカル株式会社製、NCO含有量=10.8%、 固形分=75%)、イソホロンジイソシアネートのTMPアダクトタイプ。

VPLS2253:デスモジュール VPLS2253(住化バイエルウレタン株式会社製、NCO含有量=10.5%、固形分=75%)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレートタイプのブロックイソシアネート。

[0048]

ラクトンテトラオール405:ラクトンテトラオール(ダイセル化学株式会社製、プラクセ

ル405、分子量500)。

ラクトンテトラオール410D:ラクトンテトラオール(ダイセル化学株式会社製、プラクセル410D、分子量1000)。

[0049]

ラクトントリオール305:ラクトントリオール(ダイセル化学株式会社製、プラクセル30 5、分子量500)。

ラクトントリオール312:ラクトントリオール(ダイセル化学株式会社製、プラクセル312D、分子量1250)。

[0050]

ラクトントリオール410D:ラクトントリオール(ダイセル化学株式会社製、プラクセル320、分子量2000)。

BYK-110: 酸基を含む共重合物 (ビックケミー株式会社製)

BYK-051: シリコーンを含まない破泡剤 (ビックケミー株式会社製)

(合成例1、(メタ) アクリル樹脂の調製)

攪拌機、温度計、コンデンサー及び窒素ガス導入管を備えた500m1容のフラスコにメチルイソブチルケトン100質量部(以下、単に部という)を仕込み、110℃まで昇温した。これとは別に、メタクリル酸メチル(MMA)26部、メタクリル酸ブチル(BMA)18部、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製、プラクセルFA2D)35部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(2-HEMA)20部、メタクリル酸(MAA)1部、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル(大塚化学株式会社製、ACHN)2部を混合した。この混合モノマーを2時間かけて滴下し、3時間反応させた。

[0051]

その後、メチルイソブチルケトン(MIBK)5部、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル 0. 1部、アゾビス-2-メチルブチロニトリル(日本ヒドラジン工業株式会社製、ABN-E)0. 1部を滴下し、1時間反応させた。さらにメチルイソブチルケトン5部、1, 1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル 0. 1部、アゾビス-2-メチルブチロニトリル 0. 1部を滴下し、2時間反応させて、(メタ)アクリル樹脂A1を得た。(メタ)アクリル樹脂A1は、固形分47.6%、水酸基価68(固形分換算143)、酸価(アクリル樹脂A1の固形分当たりの酸価)6.5mgKOH/gであった。

[0052]

(メタ) アクリル樹脂の調製方法は、重合開始剤、溶剤等が同一なので、以下の合成例では単量体の配合を示す。固形分はすべて47.6%である。

(合成例 2 ~ 1 5)

合成例1において、単量体の種類及び水酸基価を表1及び表2に示すように変更した以外は、合成例1と同様にしてアクリル樹脂を調製した。表1及び表2中の略号を以下に示す。

[0053]

FA1:ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製、プラクセルFA1)

FM2:ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製、プラクセルFM2)

FA3:ポリカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレート(ダイセル化学工業株式会社製、プラクセルFA3)

HPMA:1ーヒドロキシルプロピルメタクリレート

2-HPMA: 2-ヒドロキシルプロピルメタクリレート

CHMA:シクロヘキシルメタクリレート

STY:スチレン

(合成例16及び17)

合成例1において、単量体の種類及び水酸基価を表2に示すように変更した以外は、合

成例 1 と同様にしてアクリル樹脂を調製した。アクリル樹脂の酸価(アクリル樹脂の固形分当たりの酸価)は、合成例 1 6 では 2 . 6 m g K O H / g 、合成例 1 7 では 0 m g K O H / g であった。

[0054]

(比較合成例1及び2)

環状骨格を有する単量体の使用量を表1に示すように10%より多くなるように配合した以外は、合成例1と同様にしてアクリル樹脂を調製した。

[0055]

【表1】

	合成例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
MMA	26	26	18	18	30	26	30	25	27
BMA	18	18	18	18	24	18	21	17	21
FA1	-	-		-		_	35	_	-
FA2D	35	35	35	35	20	_	1	-	35
FM2						35	_	_	
FA3	-			_		_		35	
2-HEMA	20		20	20	25	20	13	22	16
HPMA		20	_	_	_		1	-	
2-HPMA			-		_	_	1		
CHMA	_		8				1	1	_
STY		_	_	8			-		
MAA	1	1	1	1	1	1	1	1	1
水酸基価	143	135	143	143	140	141	141	138	126

【0056】 【表2】

	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例	合成例
	10	11	12	13	14	15	16	17
MMA	25 -	25	30	24	26	28	26.6	27
BMA	7	· 7	25	17	18	18	18	18
FA1	_		-	1		•	i	
FA2D	35	35	35	35	35	30	35	35
FM2		_	_	_	_	1		
FA3	-	_	_	_	_			
2-НЕМА	20	20	9	23		15	20	20
НРМА	-	_			1			_
2-HPMA		_	_		20			-
CHMA	12	_		_	-		_	-
STY		12	_		_	8		_
MAA	1	1	1	1	1	1	0.4	
水酸基価	143	143	96	156	135	114	143	143

(実施例1)

合成例 1 で得られた(メタ)アクリル樹脂 A 1 を 7 7 部、ラクトンテトラオール(ダイセル化学株式会社製、プラクセル410 D、水酸基価224) 1 0 部、紫外線吸収剤(チバガイギー株式会社製、チヌビン400) 0. 4 部、光安定剤(チバガイギー株式会社製、チヌビン123) 0. 4 部、M I B K 1 2. 2 部を混合し、主剤とした。次に、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性タイプ(三井武田ケミカル株式会社製タケネートD-170 N、N C O % = 20.9%) 5 3 部、酢酸プチル 4 7 部を混合し硬化剤とした。主剤と硬化剤

とを質量比で2:1で調合し、試作塗料組成物 a とした。固形分は47.6%であった。 以下の各例においても、(メタ)アクリル樹脂の調製方法は同一なので、固形分はすべて 47.6%である。

[0057]

(実施例2~18)

アクリル樹脂、ラクトンポリオール、ポリイソシアネート、溶剤及び光安定剤について、それらの種類及び量を表3に示すように変更した以外は実施例1と同様にして塗料組成物を得た。

[0058]

(実施例19~22)

アクリル樹脂、ラクトンポリオール、ポリイソシアネート、溶剤及び光安定剤について、それらの種類及び量を表3に示すように変更した以外は実施例1と同様にして塗料組成物を得た。

[0059]

(比較例1)

アクリルメラミン塗料(ナトコ株式会社製、アクリストクリヤー)を比較例1とした。

(比較例2)

アクリルウレタン塗料(ナトコ株式会社製、ガメロンクリヤー)を比較例2とした。

[0060]

(比較例3~6)

アクリル樹脂、ラクトンポリオール、ポリイソシアネート、溶剤及び光安定剤について、それらの種類及び量を表3に示すように変更した以外は実施例1と同様にして塗料組成物を得た。

[0061]

【表3】

大学 大学 大学 大学 大学 大学 大学 大学	実施例							
実施例	又は	(メタ)アクリル 樹脂		ポリイソシア ネート	MIBK	酢酸プチル	チヌヒ'ン400	チヌピン123
実施例3 77部 405:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例4 77部 10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例4 77部 10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例5 77部 410D:10部 53部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例6 合成例1: 77部 775オール 410D:10部 716N+ 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例7 77部 410D:10部 77部 75オール 410D:10部 773+ 170N: 	実施例1	77部	410D:10部		12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例4 合成例1: /77部 10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例5 合成例1: /77部 10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例6 合成例1: /77部 75才~ル 1010N: 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例7 77部 410D:10部 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例7 77部 410D:10部 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例7 77部 410D:10部 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例8 77部 410D:10部 53部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例10 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例12 773 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例13 773 773 10 10 10 10 10 10 10 10 <	実施例2	77部	405:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例5 77部 10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例6 77部 4100:10部 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例7 77部 4100:10部 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例7 合成例1: 75才~P VPLS2253 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例8 合成例2: 75才~P D170N: 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例9 76成例2: 75才~P D170N: 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例10 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例12 合成例3: 75才~P D170N: 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例12 合成例4: 7573~P D170N: 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 支施例12 6成例3: 7573~P D170N: 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 支施例13 7	実施例3	_77部	10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例6 77部 410D:10部 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例7 77部 410D:10部 53部 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例8 合成例1: 77部 773十 / 77部 VPLS253 12.2部 — 0.4部 0.4部 実施例8 合成例2: 77部 77部 / 713 / 410D:10部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例9 合成例2: 75月オール 77部 / 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例10 合成例4: 75月オール 773 / 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例17 中域 100:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例18 中域 100:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例17 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例17 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例19 中分オール 10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 東施例18 中域 10.10部 26.5部	実施例4	77部	10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例7 77部 410D:10部 773m 410D:10部 153部 12.2部	実施例5	77部	410D:10部	53部	12.2部	_	0.4部	0.4部
実施例8 77部 合成例2: 77部 410D:10部 大7部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 12.2部 23.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4	実施例6				12.2部	_	0.4部	0.4部
実施例9 77部 合成例2: 77部 410D:10部 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4	実施例7				12.2部		0.4部	0.4部
実施例10 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 26.5部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 26.5部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 23.5部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 26.5部 26.5部 23.5部 23.5部 0.4部 0.4部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.5部 23.5部 0.4部 0.4部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.5部 0.4部 0.4部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.0部 23.5部 0.4部 0.4部 23.0部 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.00 23.	実施例8	合成例1: 77部	-		12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例10 77部 (10D:10部 (10D:10部) 26.5部 (26.5部) 12.2部 (12.2部) 23.5部 (23.5部) 0.4部 (0.4部) 0.4部 (0.4部) 実施例12 77部 (410D:10部) 26.5部 (410D:10部) 12.2部 (26.5部) 23.5部 (12.2部) 0.4部 (12.2部)	実施例9	77部	410D:10部	_26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例11 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例12 合成例5: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例13 合成例6: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例14 合成例7: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例15 合成例8: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例16 合成例9: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例17 今成例10: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例17 今成例10: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例18 合成例11: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例20 合成例17: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例21 合成例17: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例22 合成例17: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 実施例22 合成例17: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 比較例3 合成例16: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 比較例4 合成例13: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 比較例5 合成例14: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 比較例5 合成例14: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 27.2 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部	実施例10	77部	410D:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例12 77部 付加の:10部 付加	実施例11	77部	410D:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例13 77部 合成例7: テトラオール 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 実施例14 合成例7: 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 実施例15 合成例8: アトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 実施例16 合成例19: アトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 実施例17 合成例10: アトラオール 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 実施例18 合成例16: アトラオール 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 実施例20 合成例17: アトラオール 410D:10部 26.5部 410D:10部 26.5部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 12.2部 23.0部 89KK110:0.5部 0.4部 0.4部 12.2部 23.0部 89KK110:0.5部 0.4部 0.4部 12.2部 23.0部 80.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4	実施例12			26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例1577部 6成例8: 7下的 77部 410D:10部 410D:10部 410D:10部 77部 77部 77部 77部 410D:10部 77部 410D:10部 26.5部 77部 410D:10部 26.5部 26.5部12.2部 23.5部23.5部 23.5部0.4部 0.4部実施例17 26成例10: 77部 77部 27部 27部 273 	実施例13				12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例16 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例16 合成例9: 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例17 合成例10: 77部 410D:10部 26.5部 26.5部 26.5部 26.5部 26.5部 26.5部 26.5部 23.5部 0.4部 0.4部 実施例18 合成例11: 7トラオール 77部 410D:10部 26.5部 26	実施例14	77部	410D:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例1677部 合成例10: 77部410D:10部 410D:10部 410D:10部26.5部 26.5部 26.5部12.2部 12.2部23.5部 23.5部0.4部0.4部実施例18合成例11: 77部 410D:10部 26.5部万トラオール 26.5部D170N: 26.5部12.2部 23.5部23.5部 23.5部0.4部0.4部実施例19合成例16: 77部 410D:10部 410D:10部 26.5部D170N: 26.5部 26.5部12.2部 23.5部23.5部 23.5部0.4部0.4部実施例20合成例17: 77部 410D:10部 410D:10部 410D:10部D170N: 26.5部 26.5部12.2部 23.0部 BYK110:0.5部0.4部 0.4部実施例22合成例17: 77部 410D:10部D170N: 26.5部12.2部 23.0部 BYK051:0.5部0.4部 0.4部0.4部比較例3合成例16: 77部 410D:10部下ラオール 410D:10部 26.5部D170N: 26.5部12.2部 23.5部0.4部 0.4部0.4部比較例4合成例13: 77部 410D:10部万ラオール 410D:10部 26.5部D170N: 26.5部12.2部 23.5部0.4部 0.4部0.4部比較例5合成例14: 77部 410D:10部万ラオール 26.5部 26.5部D170N: 26.5部12.2部 23.5部0.4部 0.4部0.4部	実施例15	77部	410D:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例1777部 合成例11: 77部410D:10部 410D:10部 410D:10部 26.5部12.2部 26.5部23.5部 23.5部0.4部0.4部実施例19合成例16: 77部 410D:10部 26.5部フトラオール 410D:10部 410D:10部D170N: 26.5部 26.5部12.2部 12.2部23.5部 23.5部0.4部0.4部実施例20合成例17: 77部 410D:10部フトラオール 410D:10部 410D:10部D170N: 26.5部12.2部 26.5部23.5部 BYK110:0.5部0.4部0.4部実施例22合成例17: 77部 410D:10部フトラオール 410D:10部 410D:10部D170N: 26.5部12.2部 26.5部23.0部 BYK051:0.5部 23.5部0.4部0.4部比較例3合成例16: 77部 410D:10部フトラオール 410D:10部 26.5部D170N: 26.5部12.2部 23.5部23.5部 23.5部0.4部0.4部比較例4合成例13: 77部 410D:10部 410D:10部 410D:10部 26.5部D170N: 26.5部12.2部 23.5部23.5部 23.5部0.4部0.4部比較例5合成例14: 77部 410D:10部フトラオール 410D:10部 26.5部D170N: 26.5部12.2部 23.5部0.4部0.4部	実施例16	77部	410D:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例1877部 77部410D:10部 410D:10部 26.5部26.5部 26.5部12.2部 12.2部23.5部 23.5部0.4部0.4部実施例20合成例17: 77部 410D:10部 77部テトラオール 410D:10部 410D:10部D170N: 26.5部 26.5部12.2部 12.2部23.5部 23.0部 BYK110:0.5部0.4部0.4部実施例21合成例17: 77部 410D:10部テトラオール 410D:10部 410D:10部D170N: 26.5部12.2部 12.2部23.0部 BYK110:0.5部 BYK051:0.5部0.4部0.4部比較例3合成例16: 77部 410D:10部テトラオール 410D:10部 26.5部D170N: 26.5部12.2部 12.2部23.5部 23.5部0.4部0.4部比較例4合成例13: 77部 410D:10部テトラオール 410D:10部 26.5部D170N: 26.5部12.2部 12.2部23.5部 23.5部0.4部0.4部比較例5合成例14: 77部 410D:10部テトラオール 410D:10部D170N: 26.5部12.2部 23.5部23.5部 23.5部0.4部0.4部	実施例17	77部	410D:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例1977部 実施例20410D:10部 77部26.5部 410D:10部 410D:10部12.2部 26.5部23.5部 12.2部0.4部実施例21合成例17: 77部7トラオール 410D:10部 410D:10部D170N: 26.5部12.2部 12.2部23.0部 BYK110:0.5部0.4部実施例22合成例17: 77部7トラオール 410D:10部 410D:10部D170N: 26.5部12.2部 12.2部23.0部 BYK051:0.5部0.4部比較例3合成例16: 77部7トラオール 410D:10部D170N: 26.5部12.2部23.5部0.4部比較例4合成例13: 77部7トラオール 410D:10部D170N: 26.5部12.2部23.5部0.4部0.4部比較例5合成例14: 77部7トラオール 410D:10部D170N: 26.5部12.2部23.5部0.4部0.4部上較例5合成例14: 77部7トラオール 410D:10部D170N: 26.5部12.2部23.5部0.4部0.4部	実施例18	77部	410D:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例21 77部 410D:10部 26.5部 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.0部 BYK110:0.5部 0.4部 0.4部 10D:10部 26.5部 12.2部 BYK110:0.5部 0.4部 0.4部 10D:10部 26.5部 12.2部 23.0部 BYK051:0.5部 0.4部 0.4部 10D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 10D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 10D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 10D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4部 0.4	実施例19	77部	410D:10部	26.5部	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
実施例21 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 BYK110:0.5部 0.4部 実施例22 合成例17: 77部 7トラオール 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 BYK051:0.5部 0.4部 0.4部 比較例3 合成例16: 77部 410D:10部 26.5部 フトラオール 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 比較例4 合成例13: 7トラオール 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 比較例5 合成例14: テトラオール 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部	実施例20	77部	410D:10部	26.5部	12.2部		0.4部	0.4部
実施例22 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 BYK051:0.5部 0.4部 0.4部 比較例3 合成例16: 77部 410D:10部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 比較例4 合成例13: 7トラオール 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 比較例5 合成例14: 7トラオール 77部 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 小校例15: 71ラオール 77部 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部	実施例21				12.2部		0.4部	0.4部
比較例3 合成例16: 7トラオール 77部 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 比較例4 合成例13: 7トラオール 410D:10部 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部 比較例5 合成例14: テトラオール 77部 410D:10部 26.5部 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部	実施例22				12.2部		0.4部	0.4部
比較例4 合成例13: 7トラオール 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 比較例5 合成例14: 7トラオール 410D:10部 26.5部 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 小台級15: 7月3十年 D170N: 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部	比較例3	合成例16:	テトラオール	D170N:	12.2部		0.4部	0.4部
比較例5 合成例14: テトラオール D170N: 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部	比較例4	合成例13:	テトラオール	D170N:	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
会性例15 ・ ラレラナール D170N・	比較例5	合成例14:	テトラオール	D170N:	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部
比較例6 77部 410D:10部 26.5部 12.2部 23.5部 0.4部 0.4部	比較例6	合成例15:	テトラオール	D170N:	12.2部	23.5部	0.4部	0.4部

次に、上記の実施例及び比較例で調製された塗料組成物について、以下に示す方法で塗膜外観、耐擦傷性、耐衝撃性、耐汚染性及び耐候性を測定した。それらの試験結果を表 4 に示した。

ページ: 13/

<試験板作成工程>

1) ボンデ鋼板(日本テストパネル株式会社製)にアクリルメラミン塗料白(ナトコ株式会社製)をエアスプレーにて乾燥時の膜厚が 20 μ mとなるように塗装した。

[0062]

- 2) その塗膜を130℃で10分間乾燥させた。
- 3) 次いで、実施例1~実施例18並びに比較例1及び2の塗料組成物を所定量のシンナーにて希釈し、乾燥時の膜厚が15μmとなるように塗装した。

[0063]

4) すべて130℃で20分間乾燥させ、テストピースとした。

<試験項目>

塗膜外観:塗膜の表面状態を目視にて観察し、判断した(良好:○、悪い:×で判定)。 【0064】

耐擦傷性:スチールウール#0000、500g荷重にて、50回及び100回擦った後の 、光沢保持率(60°鏡面反射率)を測定した。

耐衝撃性:テストピースを-10℃とし、デュポン製衝撃試験機にて直径1/4インチ、荷重500gで500cmの距離にて試験を行い、次のような基準で評価した。塗膜が割れない:○、塗膜がやや割れる:△、塗膜が割れる:×。

[0065]

耐汚染性:テストピースに5mmの厚さでグリース(昭和シェル石油株式会社製、レチナックスグリースCL1)を均一に塗布した。そのテストピースを50℃で24時間放置し、その後石油ベンジンにてグリースを取り除いた。次いで、テストピースをサンシャイン・ウエザオメーター中に24時間保持した。得られたテストピースについて色差変化を測定した。

[0066]

耐候性:テストピースをサンシャインウエザオメーター中に2000時間保持した後の 光沢保持率(%)及び色差を測定した。

[0067]

【表4】

		耐撈	傷性			耐值	吴性
実施例	塗膜外観	50往復	150往復	耐衝撃性	耐汚染性	光沢 保持率	色差
実施例1	0	96	75	0	3.5	83	0.51
実施例2	0	96	71	0	2.4	81	0.66
実施例3	0	_	66	0	4.1	84	0.75
実施例4	0	97	72	0	4.9	79	0.98
実施例5	0	94	64	0	3.2	85	1.21
実施例6	0	95	63	0	3.3	86	0.81
実施例7	0	97	77	0	3.7	83	0.52
実施例8	0	92	64	0	2.9	81	0.88
実施例9	0	94	70	0	3.6	79	0.51
実施例10	0	90	72	0	3.2	88	0.59
実施例11	0	92	73	0	3.5	81	0.57
実施例12	0	83	65	0	2.9	85	0.66
実施例13	0	94	71	Δ	3.0	84	0.56
実施例14	0	89	62	Δ	2.6	86	0.88
実施例15	0	95	76	0	3.8	88	0.74
実施例16	0	96	72	0	4.9	82	1.06
実施例17	0	68	49	0	3.8	79	0.58
実施例18	0	66	51	0	3.6	78	0.60
実施例19	0	95	74	0	3.7	82	0.53
実施例20	0	94	76	0	3.8	80	0.52
実施例21	0	96	77	0	3.5	80	0.50
実施例22	0	93	75	0	3.8	83	0.52
比較例1	0	72	42	×	3.2	81	0.85
比較例2	0	65	38	Δ	3.9	64	2.34
比較例3	0	95	70	0	7.6	80	1.12
比較例4	×	94	69	Δ	2.9	74	0.53
比較例5	0	90	58	Δ	5.8	77	0.58
比較例6	0	86	70	0	7.2	76	0.53

表4に示したように、実施例1~18では耐汚染性をはじめ、塗膜外観、耐擦傷性、耐 衝撃性及び耐候性がいずれも良好であった。具体的には、実施例1、3及び4の比較から 、ラクトンポリオールについて、テトラオールの方がトリオールよりも耐汚染性が良好で あった。更に、実施例3及び4の比較から、ラクトンポリオールの分子量が大きい方が耐 汚染性が悪い結果であった。実施例1、5、6及び7の比較から、用いた硬化剤のポリイ ソシアネートの種類が変わっても、性能はほぼ維持された。実施例1及び8の比較から、 ラクトンポリオールを併用することにより、耐擦傷性が向上した。実施例9及び16の比 較から、水酸基価の高い実施例9(水酸基価135)の方が水酸基価の低い実施例16(水酸基価126)よりも耐汚染性及び耐候性が良好であった。

[0068]

実施例 1、10、11、17及び 18の比較から、アクリル樹脂に環状骨格を有する単量体を 10%以下で使用しても性能はほぼ維持されるが、該単量体の共重合量が 10%を越えると、耐擦傷性が低下する傾向にあった。実施例 1及び 13の比較から、ポリカプロラクトン変性アクリレートと、ポリカプロラクトン変性メタクリレートとの差は小さいが、アクリレートの方がやや耐衝撃性に優れていた。実施例 1、14、15及び 16の比較から、アクリル樹脂のカプロラクトンの繰り返し単位数の平均値については 2 ~3が性能的に優れていた。カプロラクトンの繰り返し単位数の平均値が 1 であるとやや耐衝撃性が低下する傾向にあった。

[0069]

これに対し、比較例 1 及び 2 の一般的なアクリルメラミン塗料やアクリルウレタン塗料 出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 4 1 1 6 では、耐擦傷性や耐衝撃性が不十分であった。比較例3及び6では、実施例1に比べてアクリル樹脂の水酸基価が低いため、耐汚染性が悪くなった。比較例4では実施例1に比べてアクリル樹脂の水酸基価が高過ぎることから、塗膜外観が損なわれ、塗膜としての機能を果たすことができなかった。比較例5では実施例1に比べて、アクリル樹脂に2級水酸基含有単量体を使用しているため、耐汚染性及び耐擦傷性が悪化した。

[0070]

次に、実施例1、19、20、21及び22について、下記に示すセルフリコート性を評価した。

(セルフリコート性の試験方法)

1) ボンデ鋼板(エンジニアリングテストサービス社製)をシンナーで脱脂し、アクリルメラミン塗料黒(ナトコ株式会社製のアクリスト黒)をスプレーにて塗装し、140℃で20分間乾燥させた。

[0071]

2)その後、各実施例の塗料組成物をスプレーにて塗装し、それぞれ100℃で20分間、120℃で20分間、140℃で20分間、160℃で20分間乾燥させて塗膜を形成した(1 コート目)。

[0072]

3) その後、同一の塗料組成物を更にスプレーにて塗装し、それぞれ100℃で20分間、120℃で20分間、140℃で20分間、160℃で20分間乾燥させて塗膜を形成し、テストピースとした(2コート目)。

[0073]

4) セルフリコート性の確認は、焼付け乾燥して1週間後、碁盤目試験(2mm角、100マス)で確認した。

そして、実施例1についての結果を表5に、実施例19についての結果を表6に、実施例20についての結果を表7に、実施例21についての結果を表8に、及び実施例22についての結果を表9に示した。

[0074]

【表 5】

			1コート目					
		100℃、20分	120℃、20分	140℃、20分	160℃、20分			
2	100℃、20分	100/100	50/100	0/100	0/100			
-	120℃、20分	100/100	80/100	0/100	0/100			
7	140℃、20分	100/100	100/100	30/100	0/100			
目	160℃、20分	100/100	100/100	50/100	0/100			

【0075】 【表6】

			1コート目					
L		100℃、20分	120℃、20分	140℃、20分	160℃、20分			
2	100℃、20分	100/100	90/100	70/100	0/100			
구	120℃、20分	100/100	100/100	90/100	10/100			
1	140℃、20分	100/100	100/100	95/100	10/100			
目	160℃、20分	100/100	100/100	100/100	20/100			

【0076】 【表7】

			1コ―ト目					
		100℃、20分	120℃、20分	140℃、20分	160℃、20分			
2	100℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100			
7	120℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100			
 - -	140℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100			
目	160℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100			

【0077】 【表8】

			1コート目						
		100℃、20分	120℃、20分	140℃、20分	160℃、20分				
2	100℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100				
-	120℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100				
 	140℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100				
目	160℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100				

【0078】 【表9】

		1コート目					
		100℃、20分	120℃、20分	140℃、20分	160℃、20分		
2	100℃、20分	100/100	100/100	100/100	95/100		
7	120℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100		
7	140℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100		
目	160℃、20分	100/100	100/100	100/100	100/100		

表5~表9に示したように、実施例1ではアクリル樹脂の酸価が6.5 mg KOH/g であるため、1コート目の条件が140℃又は160℃のとき、2コート目の条件にかかわらず、密着性が非常に低い結果であった。実施例19ではアクリル樹脂の酸価が2.6 mg KOH/g であるため、1コート目の条件が160℃のときには2コート目の条件にかかわらず、密着性が低い結果であったが、1コート目の条件が140℃のときには2コート目の条件を120℃以上とすることで、良好な密着性を示した。これに対し、実施例20~22ではアクリル樹脂の酸価が0mg KOH/g であるため、どのような条件であっても、密着性は非常に良好であった。また、添加剤を加えた場合(実施例21)及び破泡剤を添加した場合(実施例22)においても、密着性は十分に維持されることが示された。

[0079]

尚、前記実施形態は、次のように変更して具体化することも可能である。

・ ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとして、カプロラクトンの繰り返し単位数の平均値が異なるものを組合せて使用することもできる。





· 塗料組成物には長鎖アルールを加えるようにしてもよい。このようにすると、塗膜の表面滑性が向上し、その結果耐擦傷性も向上し、帯電防止効果も付与することができる

[0081]

- ・ 塗料組成物にシリコーン系化合物又はフッ素系化合物を加えるようにしてもよい。 このようにすると、塗膜の表面滑性が向上し、その結果耐擦傷性も向上する。
- ・ 塗料組成物を被塗装物の表面に塗工して乾燥硬化させる手段として、紫外線、電子線等の活性エネルギー線を利用することもできる。

[0082]

・ 塗料組成物を被塗装物の表面に3コート以上の塗工、硬化を繰り返し、3層以上の 塗膜を形成することも可能である。

更に、前記実施形態より把握できる技術的思想について以下に記載する。

[0083]

・ 前記ラクトンポリオール (C) の数平均分子量が350~1500である請求項5に記載の塗料組成物。このように構成した場合、ポリイソシアネート化合物との反応性を適切に維持でき、塗膜の耐汚染性及び塗膜外観をはじめとする塗料性能を向上させることができる。

[0084]

・ 前記ポリイソシアネート化合物(B)は、イソシアネート基がブロック化されたポリイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の塗料組成物。このように構成した場合、塗料組成物を1液型として使用することができる。

[0085]

・ 前記塗料組成物を被塗装物の表面に塗工し、硬化させる操作を複数回行い、複数の 塗膜が積層されるように構成することを特徴とする請求項7に記載の塗装物。この場合、 塗膜の耐久性を向上させることができる。



【曹類名】要約曹

【要約】

【課題】 塗膜の耐汚染性を向上させることができ、塗膜外観をはじめとする塗料性能を 良好に発揮することができる塗料組成物及びそれを塗工してなる塗装物を提供する。

【解決手段】 塗料組成物は、ポリカプロラクトン変性ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート及びそれ以外の水酸基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする単量体混合物を共重合させてなる(メタ)アクリル樹脂(A)と、イソシアネート基を複数有するポリイソシアネート化合物(B)とより構成されている。上記水酸基含有(メタ)アクリレートの水酸基は 1 級水酸基であり、(メタ)アクリル樹脂(A)の水酸基価は 1 2 5 \sim 1 4 5 \circ 5 \circ 5 \circ 5 \circ 1 \circ 1

【選択図】 なし



出願人履歴情報

識別番号

[392007566]

1. 変更年月日

1999年 1月 6日

[変更理由]

名称変更 住所変更

住 所

愛知県西加茂郡三好町大字打越字生賀山18番地

氏 名

ナトコ株式会社

Document made available under the **Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP04/018267

International filing date:

08 December 2004 (08.12.2004)

Document type:

Certified copy of priority document

Document details:

Country/Office: JP

Number:

2004-229848

Filing date: 05 August 2004 (05.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark:

Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)

